



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(17) **Offenlegungsschrift**
(16) **DE 198 48 444 A 1**

(51) Int. Cl.⁶
H 01 L 21/285
H 01 L 21/8242
H 01 L 21/768

(21) Aktenzeichen: 198 48 444.5
(22) Anmeldetag: 21. 10. 98
(43) Offenlegungstag: 23. 12. 99

DE 198 48 444 A 1

(30) Unionspriorität:
98-22579 16. 06. 98 KR

(71) Anmelder:
Samsung Electronics Co. Ltd., Suwon, Kyonggi, KR

(74) Vertreter:
Patentanwälte Wilhelm & Dauster, 70174 Stuttgart

(72) Erfinder:
Kang, Sang-bom, Seoul/Soul, KR; Chae, Yun-sook,
Seoul/Soul, KR; Lee, Sang-in, Suwon, KR; Lim,
Hyun-seok, Yongin, KR; Yoon, Mee-young,
Seongnam, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Selektives Metallschichtherstellungsverfahren und dieses verwendende Kondensatorherstellungs- und Kontaktlochfüllungsverfahren

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur selektiven Metallschichtherstellung sowie auf ein Kondensatorherstellungsverfahren und ein Kontaktlochfüllungsverfahren, die das selektive Metallschichtherstellungsverfahren benutzen.

Erfindungsgemäß wird für die selektive Metallschichtherstellung ein mit einem Isolationsfilm und einer leitfähigen Schicht versehenes Halbleitersubstrat in eine Reaktionskammer eingebracht und ein Spülgas eingeleitet, dann durch Einleiten eines Opfermetall-Quellengases selektiv auf der leitfähigen Schicht eine Opfermetallschicht gebildet und letztere mittels Einleiten eines Metallhalogenidgases einer gegenüber derjenigen der Opfermetallatome geringeren Halogenbindungsstärke durch eine Abscheidungsmetallschicht ersetzt. Das Verfahren eignet sich insbesondere als Teil der Bildung einer unteren Kondensatorelektrode und zum selektiven Aufbringen einer ohmschen Schicht am Boden eines Kontaktlochs im Rahmen eines Kontaktlochfüllungsverfahrens.

Verwendung z. B. zur Erzeugung von Metall-Isolator-Silizium- oder Metall-Isolator-Metall-Strukturen bei Kondensatoren von Halbleiterbauelementen.

DE 198 48 444 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer selektiven Metallschicht und auf dieses verwendende Verfahren zur Herstellung eines Kondensators und zur Füllung eines Kontaktlochs. Derartige Verfahren sind Bestandteil der Herstellung von Halbleiterbauelementen.

Mit höherem Integrationsgrad und höherer Komplexität von Halbleiterbauelementen ist häufig während der Herstellung der Halbleiterbauelemente in selektiver Weise eine Metallschicht zu bilden. So wird in einem Prozeß zur Herstellung eines Kondensators eines Halbleiterbauelementes eine untere Elektrode häufig aus einem Metall statt aus Polysilizium gebildet, um eine hohe Kapazität zu erhalten, wodurch eine Metall-Isolator-Silizium(MIS)- oder Metall-Isolator-Metall(MIM)-Struktur erzielt wird. Ein weiteres Beispiel ist die Bildung einer ohmschen Schicht am Boden eines kleinen Kontaktlochs mit hohem Aspektverhältnis innerhalb eines Prozesses zur Füllung des Kontaktlochs. Bei diesen beiden erwähnten Prozessen treten zahlreiche Schwierigkeiten auf.

Beim Herstellungsprozeß für den Kondensator mit der metallischen unteren Elektrode ist es sehr schwierig, eine Metallschicht ohne Strukturierung der Metallschicht auf einer unteren Polysilizium-Elektrode mit halbkugelförmigen Körnern (HSG) selektiv abzuschneiden. Gegenwärtig ist hierfür überhaupt keine Technologie bekannt. Zudem ist es, um für einen hoch dielektrischen Film eines Kondensators PZT, d. h. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, oder BST, d. h. BaSrTiO_3 , verwenden zu können, die eine Perovskitstruktur aufweisen, bevorzugt, anstelle einer existierenden Polysilizium-Elektrode Platin (Pt) zu verwenden, das nicht oxidiert wird und ausgezeichnete Leckstromeigenschaften aufweist, wenn es um die Abscheidung eines dielektrischen Films geht. Wenn jedoch eine Metallschicht wie ein Platinfilm durch ein deckendes Verfahren und nicht durch ein selektives Verfahren abgeschieden wird, ist das Ätzen schwierig. Wenn nämlich der durch das deckende Verfahren gebildete Platinfilm unter Verwendung von Chlorgas (Cl_2) als Ätzmittel trocken geätzt wird, entsteht PtCl_x als ein Nebenprodukt des Ätzens, wobei es sich um ein nichtflüchtiges, leitendes Polymer handelt. Daher muß zusätzlich ein Prozeß zum Entfernen des PtCl_x durch Naßätzen ausgeführt werden. In dem Naßätzprozeß ist es, da ein Teil einer unteren Platin-Elektrode mitgeätzt wird, schwierig, einen wiederholbaren Prozeß in einem Herstellungsverfahren für einen Speicher mit wahlfreiem Zugriff (DRAM) auszuführen, der eine feine Strukturierung erfordert.

Im Fall der ohmschen Schicht wird diese auf dem Boden des Kontaktlochs durch Aufbringen eines hoch leitfähigen Metalls mit hohem Schmelzpunkt, wie Titan, mittels plasmaunterstützter, chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) or Sputtern hergestellt. Wenn jedoch zur Herstellung der ohmschen Schicht gesputtert wird, ist die Stufenbedeckung gering. Andererseits ist das PECVD-Verfahren nicht gut zur Anwendung in einem solchen tatsächlichen Prozeß geeignet, da der Leckstrom durch eine hohe Depositionstemperatur von 600° oder mehr ansteigt und sich daher die elektrischen Eigenschaften des Halbleiterbauelementes verschlechtern können.

Zudem kann, wenn die ohmsche Schicht, wie z. B. eine Titan (Ti)-Schicht, durch Sputtern gebildet wird und eine Barrierenschicht, z. B. eine Titanitrid(TiN)-Schicht, auf der ohmschen Schicht durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) aufgebracht wird, die ohmsche Schicht korrodieren, und die Grenzschicht zwischen der ohmschen Schicht und der Barrierenschicht kann sich ablösen. Wenn die Barrierenschicht aus TiN auf einer ohmschen Schicht aus Titan (Ti) mittels Sputtern aufgebracht wird, löst sich die Grenzschicht zwischen der ohmschen Schicht und der Barrierenschicht nicht ab. Jedoch tritt das Ablöseproblem auf, wenn eine Anschlußkontaktschicht zur Kontaktfüllung in einem anschließenden Prozeß unter Verwendung von Wolfram mittels CVD gebildet wird.

Es besteht daher Bedarf an einem Verfahren zur selektiven Herstellung einer Metallschicht bei einer Temperatur von 500°C oder weniger, bei dem die elektrischen Eigenschaften des Halbleiterbauelementes nicht verschlechtert werden. Gegenwärtig ist es jedoch sehr schwierig, eine solche Technik beim Prozeß zur Bildung der unteren Elektrode des Kondensators und bei der Bildung der ohmschen Schicht des Kontaktlochs zu realisieren.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer selektiven Metallschicht, das keine Temperaturen über 500°C erfordert, keine besonderen Herstellungsprozeßschwierigkeiten verursacht und zu keiner Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften des betreffenden Halbleiterbauelementes führt, sowie von dieses Verfahren verwendenden Verfahren zur Herstellung eines Kondensators und zur Füllung eines Kontaktlochs zugrunde.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer selektiven Metallschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 1, eines dieses verwendenden Verfahrens zur Herstellung eines Kondensators mit den Merkmalen des Anspruchs 8 sowie eines ebenfalls das erstere Verfahren verwendenden Verfahrens zur Füllung eines Kontaktlochs mit den Merkmalen des Anspruchs 15.

Gemäß Anspruch 1 wird eine Opfermetallschicht selektiv auf einer zuvor gebildeten leitfähigen Schicht aufgebracht, was bei Temperaturen von 500°C oder weniger erfolgen kann. Dazu wird das betreffende Halbleitersubstrat, auf dem ein Isolationsfilm und die leitfähige Schicht gebildet wurden, in die Reaktionskammer eingebracht und ein Spülgas in selbige eingeletet. Dann wird in die Reaktionskammer ein Opfermetall-Quellgas eingeletet, das insbesondere Dimethylaluminiumhydrid (DMAH), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, oder Dimethylethylaluminium (DMEA), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$, sein kann. Die Opfermetallschicht wird dann mittels Zuführen eines Metallhalogenidgases in die Kammer mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht kleineren Halogenbindungskraft durch eine Abscheidungs-metallschicht ersetzt.

In Weiterbildung der Erfindung wird das Spülgas kontinuierlich zugeführt, oder es wird zuerst in einer vorgegebenen Menge zwecks Spülung und nach Bildung der Opfermetallschicht und deren Ersatz durch die Abscheidungs-metallschicht periodisch in vorgegebenen Mengen zugeführt. Dabei ist bevorzugt, daß die Zufuhrdauer und die Menge an zuzuführendem Spülgas nach Ersetzung der Opfermetallschicht durch die Abscheidungs-metallschicht größer als in anderen Schritten ist.

Das Metall der Abscheidungs-metallschicht ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Titan, Tantal, Zirkon, Niob, Hafnium, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Nickel und Platin besteht. Bevorzugt wird, wenn das Abscheidungs-metall Titan ist, TiCl_4 als das Metallhalogenidverbindungs-gas benutzt. Außerdem ist es bevorzugt, daß als das Metallhalogenidverbindungs-gas, wenn das Abscheidungs-metall Platin ist, ein Gas verwendet wird, das durch Bosen von Platinchlorid

($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ oder PCl_5 in Wasser (H_2O) oder Alkohol) und Verlempfen des $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ oder PCl_5 entfernt wird.

Das Kondensatorherstellungsverfahren nach Anspruch 8 sieht die Bildung eines Kontaktlochs vor, das einen Sourcebereich eines Halbleitersubstrates freilegt, wobei auf dem Halbleitersubstrat ein Isolationsfilm, z. B. ein Siliciumoxidfilm (SiO_2) oder ein komplexer Film, der einen Oxidfilm des Halbleitersubstrates beinhaltet, gebildet wird und der Isolationsfilm strukturiert wird. Dann wird eine leitfähige Schicht aus störstellendotiertem Polysilicium oder einem Metall zum Füllen des Kontaktlochs und zum Bedecken des Isolationsfilms gebildet. Ein mit dem Kontaktloch verbundenes, leitfähiges Schichtmuster wird durch Strukturierung oder chemischmechanisches Polieren der leitfähigen Schicht erzeugt. Das Halbleitersubstrat wird in eine Kammer eingebracht, in die ein Spülgas in Form einer Mischung aus Wasserstoff (H_2) und Silan (SiH_4) eingeleitet wird. Eine Opfermetallschicht wird lediglich auf der leitfähigen Schicht gebildet, indem in der Kammer ein Opfermetall-Quellengas zugeführt wird, das sich bezüglich des Isolationsfilms und der leitfähigen Schicht selektiv abscheidet. Das Opfermetall-Quellengas ist hierbei Dimethylaluminiumhydrid (DMAH), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, oder Dimethylethylalamin (DMEA), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$. Dann wird die Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht ersetzt, indem in die Kammer ein Metallhalogenidgas mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht kleineren Halogenbindungskraft zugeführt wird. Dann wird auf der Abscheidungsmetallschicht ein dielektrischer Film gebildet, und auf dem dielektrischen Film wird eine obere Elektrode erzeugt.

In Weiterbildung dieses Verfahrens kann nach der Erzeugung des leitfähigen Schichtmusters ein Schritt zur Bildung halbkugelförmiger Körner auf der Oberfläche des leitfähigen Schichtmusters vorgesehen sein.

Vorzugsweise wird ein Spülgas kontinuierlich oder zwecks Spülung zuerst in einer vorgegebenen Menge und nach Bildung der Opfermetallschicht und Ersatz durch die Abscheidungsmetallschicht periodisch in vorgegebenen Mengen zugeführt. Dabei ist es zweckmäßig, wenn das Spülgas nach dem Ersatz der Opfermetallschicht durch die Abscheidungsmetallschicht länger und in größerer Menge zugeführt wird als in anderen Schritten.

In weiterer Ausgestaltung dieses Verfahrens kann nach dem Schritt der Bildung der Abscheidungsmetallschicht ein Schritt zur Silicidierung der Abscheidungsmetallschicht vorgesehen sein.

Beim Verfahren zur Füllung eines Kontaktlochs gemäß Anspruch 15 sind insbesondere folgende Maßnahmen vorgesehen. Auf dem Halbleitersubstrat wird ein Isolationsfilm, wie ein Siliciumoxidfilm (SiO_2) oder ein komplexer Film, der einen Oxidfilm enthält, aufgebracht. Dann wird durch Strukturierung des Isolationsfilms ein Kontaktloch erzeugt, das einen unteren Film aus störstellendotiertem Polysiliciumfilm oder aus einem Metall, wie TiN , freilegt. Das mit dem Kontaktloch versehene Halbleitersubstrat wird in eine Reaktionskammer eingebracht, und in die Kammer wird ein Spülgas eingeleitet, z. B. eine Mischung von Wasserstoff (H_2) und Silan (SiH_4). Durch Einleiten eines Opfermetall-Quellengases in die Kammer, das sich selektiv bezüglich des Isolationsfilms und des unteren Films abscheidet, wird eine Opfermetallschicht, z. B. aus Aluminium (Al), lediglich auf dem unteren Film gebildet. Das Opfermetall-Quellengas ist dabei z. B. Dimethylaluminiumhydrid (DMAH), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, oder Dimethylethylalamin (DMEA), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$. Dann wird die Opfermetallschicht durch Zuführen eines Metallhalogenidgases mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht geringeren Halogenbindungskraft in die Kammer durch eine Abscheidungsmetallschicht ersetzt. Abschließend wird eine das Kontaktloch füllende, leitfähige Schicht aufgebracht.

Vorzugsweise ist dabei wiederum eine kontinuierliche Zuführung des Spülgases oder eine erste Zuführung desselben in einer vorgegebenen Menge und dann eine periodische Zuführung in vorgegebenen Mengen nach Bildung der Opfermetallschicht und Ersatz derselben mit der Abscheidungsmetallschicht vorgesehen. Zweckmäßigerweise werden hierbei nach Ersetzen der Opfermetallschicht durch die Abscheidungsmetallschicht eine längere Zufuhrdauer und eine größere Zufuhrmenge an Spülgas gewählt als in anderen Verfahrensschritten.

Vorzugsweise beinhaltet dieses Verfahren des weiteren einen Schritt zur Bildung einer Barrierenschicht, z. B. einer TiN -Schicht, auf der Abscheidungsmetallschicht nach dem Schritt der Ersetzung der Opfermetallschicht durch die Abscheidungsmetallschicht.

Erfindungsgemäß wird somit in einem Prozeß zur Herstellung von Halbleiterbauelementen ein spezifisches Metall selektiv bei einer Temperatur von 500°C oder weniger aufgebracht, und diese Vorgehensweise kann bei der Bildung einer unteren Elektrode eines Kondensators verwendet werden, so daß eine metallische untere Kondensatorelektrode ohne ernsthafte Prozeßschwierigkeiten erzeugt werden kann. Außerdem ist die Vorgehensweise dazu verwendbar, eine ohmsche Schicht auf der Bodenfläche eines Kontaktlochs zu erzeugen, was eine Verschlechterung der Eigenschaften des Kontaktes oder ein Ablösen eines dünnen Films aufgrund von Korrosion verhindern kann, während gleichzeitig die Stufenbedeckung verbessert ist.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Flußdiagramm eines Verfahrens zur Herstellung einer selektiven Metallschicht,

Fig. 2A und 2B Gasfluß-Zeitsteuerungsdiagramme für das Verfahren nach Fig. 1

Fig. 3 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung eines Verfahrens zur Kondensatorherstellung unter Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1,

Fig. 4A bis 4F Querschnittsansichten zur Veranschaulichung aufeinanderfolgender Herstellungsstufen einer ersten Realisierung des Kondensatorherstellungsverfahrens nach Fig. 3,

Fig. 5A bis 5F Querschnittsansichten zur Veranschaulichung aufeinanderfolgender Herstellungsstufen einer zweiten Realisierung des Kondensatorherstellungsverfahrens nach Fig. 3,

Fig. 6A bis 6C Querschnittsansichten zur Veranschaulichung aufeinanderfolgender Herstellungsstufen einer dritten Realisierung des Kondensatorherstellungsverfahrens nach Fig. 3

Fig. 7 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung eines Verfahrens zur Füllung eines Kontaktlochs unter Verwendung des Verfahrens nach Fig. 1 und

Fig. 8A bis 8E Querschnittsansichten zur Veranschaulichung aufeinanderfolgender Herstellungsstufen des Verfahrens nach Fig. 7.

Gemäß der in Fig. 1 illustrierten Vorgehensweise wird in einem ersten Schritt 100 ein Halbleitersubstrat, auf dem ein

Isolationsfilm und eine leitfähige Schicht gebildet sind, in eine Reaktionskammer einen Luftstrom zur Halbleiterbauelementherstellung eingebracht. Der Isolationsfilm schmelzt ein Oxidfilm aus SiO_2 oder einem Vol.-%-Absorber, welcher zur Bildung einer selektiven Metallschicht eingeschrieben wird, oder ein komplexer Film aus dem Oxidfilm. Die leitfähige Schicht ist aus einem Metall wie Titanitrid (TiN) oder aus störrisch dotiertem Polysilizium mit endständigen Wasserstoffradikale eng gebildet, auf der Aluminium (Al) leicht und selektiv abgeschieden werden kann. In einem nächsten Schritt 110 wird ein Spulgas, das Wasserstoff (H_2) und Si in (SiH_4) enthält, in die Kammer eingeletet, um das Innere der Kammer zu spülen. Das Spulgas kann dabei durch die beiden folgenden Techniken zugeführt werden. Bei der ersten Technik wird das Spulgas von Anfang an kontinuierlich in einer vorgegebenen Menge, d. h. mit einem vorgegebenen Fluß, zugeführt. Nach einer zweiten Technik wird das Spulgas nach Zuführung eines Opfermetall-Quellengases oder eines Metallhalogenidgases in die Kammer eingeletet, um die Kammer zu spülen, und nach der Abscheidung eines Opfermetalls und dem Ersatz der Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht kann eine vorgegebene Menge an Spulgas periodisch zugeführt werden.

In einem anschließenden Schritt 120 wird auf der Oberfläche der leitfähigen Schicht durch Einleiten von Dimethylaluminiumhydrid (DMAH), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, oder Dimethylethylalamin (DMEAA), d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$, als ein Opfermetall-Quellengas eine Opfermetallschicht aus Aluminium (Al) gebildet. Hierbei liegt der Grund dafür, warum die Opfermetallschicht aus Aluminium besteht, darin, daß Aluminium ein Element aus der Halogenfamilie, wie Cl , Br , F oder I , und die höchste Gibbs'sche freie Energie hat und daß bereits verschiedene Vorläufer für Aluminium entwickelt worden sind. Vorläufer für die Abscheidung von Aluminium umfassen Di-*i*-butylaluminiumhydrid $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH})$, Tri-*i*-butylaluminium $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al})$, Triethylaluminium $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al})$, Trimethylaluminium $((\text{CH}_3)_3\text{Al})$, Trimethylamin $(\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3)$, Dimethylaluminiumhydrid $((\text{CH}_3)_2\text{AlH})$ und Dimethylethylalamin ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$). Das Dimethylaluminiumhydrid $((\text{CH}_3)_2\text{AlH})$, nachstehend DMAH bezeichnet, und das Dimethylethylalamin ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} : \text{AlH}_2$), nachstehend DMEAA bezeichnet, scheiden sich nicht auf einem Isolationsfilm, wie dem SiO_2 -Oxidfilm, sondern selektiv nur auf einem Metall wie TiN oder Silicium ab, das mit Störstellen mit endständigen Sauerstoffradikalen dotiert ist. Dies bedeutet, daß sich das DMAH und DMEAA in der Reaktionskammer nicht auf dem Isolationsfilm des Halbleitersubstrates, sondern selektiv nur auf der leitfähigen Schicht abscheidet.

In einem nächsten Schritt 130 wird ein Spulgas in die Reaktionskammer eingeletet, in der sich das Halbleitersubstrat mit der darauf selektiv gebildeten Opfermetallschicht befindet, um das Opfermetall-Quellengas aus der Kammer auszutreiben.

Als nächstes wird in einem Schritt 140 TiCl_4 in AlCl_3 geändert, und das Aluminium der Opfermetallschicht wird durch eine aus Titan bestehende Abscheidungsmetallschicht ersetzt, indem das Halbleitersubstrat mit TiCl_4 reagiert wird, das als ein Metallhalogenidgas, welches ein Metall zur Abscheidung enthält, in die Kammer eingeletet wird. Das Metall in dem Metallhalogenidgas besitzt eine schwächere Halogenbindungskraft als die Metallatome der Opfermetallschicht, so daß die Metallatome der Opfermetallschicht mit dem Metallhalogenidgas reagieren. Genauer gesagt beträgt die Gibbs'sche freie Energie von TiCl_4 678,3 kJ/mol bei 427°C, d. h. 700K, was einen höheren Wert als für die meisten Metallhalogenide darstellt, während die Gibbs'sche freie Energie von AlCl_3 1121,9 kJ/mol beträgt und damit größer als diejenige von TiCl_4 ist, so daß die Metallatome der Opfermetallschicht mit dem Metallhalogenidgas reagieren. Die Aluminiumatome der Opfermetallschicht werden daher von der Oberfläche der leitfähigen Schicht entfernt und reagieren mit einem Chlorgas mit höherer Bindungskraft, d. h. es bildet sich AlCl_3 in einem gasförmigen Zustand. Außerdem scheidet sich das aus dem TiCl_4 erhaltene Titan (Ti) an den freien Plätzen ab, an denen die Aluminiumatome von der Oberfläche der leitfähigen Schicht entfernt worden sind. Wenn das Metallhalogenidgas, das eine kleinere Gibbs'sche freie Energie, d. h. Bindungskraft zwischen einem Opfermetall und dem Halogenatom, besitzt, in die Kammer eingeletet wird, in der sich das Halbleitersubstrat mit dem darauf gebildeten Opfermetall befindet, kann die Metallschicht selektiv aufgebracht werden. Die wie oben beschrieben gebildete Abscheidungsmetallschicht kann Titan, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Nickel oder Platin verwenden.

Wenn das abgeschiedene Metall Titan ist, wird TiCl_4 als das Metallhalogenidgas verwendet, und wenn das abgeschiedene Metall Platin ist, wird als Metallhalogenidgas ein Gas verwendet, das durch Schmelzen und Verdampfen von Platinchlorid ($\text{Cl}_6\text{H}_6\text{Pt}$) oder PtCl_5 in Wasser (H_2O) oder Alkohol erhalten wird. Außerdem wird, wenn das abgeschiedene Metall Kobalt ist, entweder Kobaltchlorid CoCl_2 , Kobaltfluorid CoF_2 oder Kobalt-iodid CoI_2 als das Metallhalogenidgas verwendet. Da Platinchlorid ($\text{Cl}_6\text{H}_6\text{Pt}$) oder PtCl_5 , welches ein platinhaltiges Metallhalogenid ist, fest ist, muß es hierbei nach Schmelzen in einem Lösungsmittel und Verdampfen verwendet werden. Da Platin verglichen mit anderen Metallen inert ist, besitzt es eine niedrigere Bindungskraft mit dem Halogenatom. Dementsprechend kann es leicht abgeschieden werden, wenn das Platin mit der Opfermetallschicht, wie Aluminium, reagiert.

Wenn das abgeschiedene Metall Molybdän ist, wird als das Metallhalogenidgas entweder Biscyclopentadienylmolybdändichlorid ($\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$, Cyclopentadienylmolybdäntetrachlorid $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoCl}_4$, Molybdänfluorid MoF_6 , Molybdändichlorid $\text{MoCl}_4/\text{MoCl}_5$ oder Molybdäniodid MoI_5 verwendet. Wenn das abgeschiedene Metall Nickel ist, wird als das Metallhalogenidgas entweder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{NiCl}_2$, d. h. 1,2-Bis(diphenylphosphin)-propannickel, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2$, d. h. Bis(triphenylphosphin)-nickelbromid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$, d. h. Bis(triphenylphosphin)-nickelchlorid, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, d. h. Hexaamminnickelchlorid, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, d. h. Hexaamminiodid, $\text{NiBr}/\text{NiBr}_2$, d. h. Nickelbromid, NiCl_2 , d. h. Nickelchlorid, NiF_2 , d. h. Nickelfluorid, oder NiI_2 , d. h. Nickeliodid, verwendet. Wenn das abgeschiedene Metall Wolfram ist, wird als das Metallhalogenidgas entweder Biscyclopentadienylwolframdichlorid $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$, Wolframtrichlorid WCl_3 , Wolframbromid $\text{WB}/\text{WBr}/\text{WBr}_2$, Wolframbromid $\text{WCl}_2/\text{WCl}_3$ oder Wolframfluorid WF_6 verwendet.

Nachstehend sind in den Tabellen 1 bis 5 die Gibbs'schen freien Energien zahlreicher Metallhalogenidgase bei einer Anschlußtemperatur von 700K, d. h. 427°C, angegeben.

Tabelle 1

Gibbs'sche freie Energien verschiedener gasförmiger, Cl-haltiger Verbindungen bei 427 °C

Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
Al_2Cl_6	-1121,9	HfCl_3	-626,7	BeCl_2	-373,1
ThCl_4	-895,8	EuCl_3	-621,6	BCl_3	-367,7
UCl_5	-811,9	YbCl_3	-621,5	SiCl_3	-365,7
HfCl_4	-804,7	K_2Cl_2	-609,8	SnCl_2	-362,3
ZrCl_4	-777,6	Rb_2Cl_2	-607,6	InCl_3	-335,8
LaCl_3	-708,9	Li_2Cl_2	-597,8	AlCl_2	-305,5
PrCl_3	-706,9	SiCl_4	-569,6	TaCl_3	-300,1
In_2Cl_6	-703,7	AlCl_3	-550,1	GeCl_3	-299,8
CeCl_3	-699,5	Fe_2Cl_6	-526,8	MnCl_2	-286,4
NdCl_3	-696,6	BaCl_2	-524,3	WCl_5	-285,6
Be_2Cl_4	-692,6	SrCl_2	-498,1	CsCl	-276,7
TiCl_4	-678,3	TaCl_4	-497,5	ZnCl_2	-273,5
GdCl_3	-674,3	CaCl_2	-489,1	WCl_2	-267,6
TbCl_3	-668,1	PbCl_4	-462,1	Ti_2Cl_2	-259,8
HoCl_3	-659,7	VaCl_4	-447,2	GaCl_2	-258,4
ErCl_3	-651,7	GeCl_4	-410,8	SbCl_3	-249,9
Cs_2Cl_2	-644,1	MgCl_2	-407,8	Cu_3Cl_3	-242,9
TmCl_3	-641,5	Fe_2Cl_4	-406,5	PCl_3	-242,3
TaCl_5	-636,6	GaCl_3	-388,6	FeCl_2	-240,6

Tabelle 2

Gibbs'sche freie Energien einiger gasförmiger, jodhaltiger Verbindungen bei 427 °C

Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
ThI ₄	-512	ZrI ₄	-409	TiI ₄	-320
Al ₂ I ₆	-510	HfI ₄	-405	PbI ₄	-266
K ₂ I ₂	-480	DyI ₃	-402	MgI ₂	-239
LaI ₃	-457	TmI ₃	-399	CuI	-237
PrI ₃	-448	GdI ₃	-388	CsI	-220
CeI ₃	-442	BaI ₂	-380	TaI ₅	-202
NdI ₃	-438	UI ₄	-377	SiI ₄	-150
Li ₂ I ₂	-427	SrI ₂	-353	HI	-11,8
ErI ₃	-410	CaI ₂	-338	-	-

Tabelle 3

Gibbs'sche freie Energien einiger gasförmiger, bromhaltiger Verbindungen bei 427 °C

Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
Al ₂ Br ₆	-860	HoBr ₃	-567	CaBr ₂	-435
Mg ₂ Br ₄	-764	ErBr ₃	-566	PbBr ₂	-428
ThBr ₄	-743	TmBr ₃	-563	TaBr ₅	-424
HfBr ₄	-639	TbBr ₃	-559	EuBr ₂	-413
ZrBr ₄	-627	DyBr ₃	-559	SiBr ₄	-387
LaBr ₃	-621	GdBr ₃	-551	Cu ₃ Br ₂	-187
CeBr ₃	-616	Li ₂ Br ₂	-534	WBr ₅	-139
PrBr ₃	-612	TiBr ₄	-527	HBr	-58,6
UBr ₄	-602	Na ₂ Br ₂	-510	-	-
NdBr ₃	-598	SrBr ₂	-453	-	-

Tabelle 4

Gibbs'sche freie Energien einiger gasförmiger, fluorhaltiger Verbindungen bei 427°C

Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
Al ₂ F ₆	-2439	HfF ₄	-1592	Li ₃ F ₃	-1457
UF ₆	-1953	ZrF ₄	-1587	PrF ₃	-1231
TaF ₅	-1687	S ₂ F ₁₀	-1581	AsF ₅	-1080
ThF ₄	-1687	SiF ₄	-1515	CuF ₂	-287,3
Mg ₂ F ₄	-1624	WF ₆	-1513	HF	-277,1
NbF ₅	-1607	TiF ₄	-1467	-	-

Tabelle 5

Gibbs'sche freie Energien einiger gasförmiger, platinhaltiger Verbindungen bei 427°C

Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbs'sche freie Energie (kJ/mol)
PtCl ₂	-78,6	PtCl ₃	-105,9	PtCl ₄	-141,9
PtBr ₂	+29,2	PtBr ₃	+27,3	PtBr ₄	-38,2
PtI ₄	+62,8	-	-	-	-

Schließlich wird, nachdem die Metallschicht aus Titan, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Nickel oder Platin durch ein Ersetzungsverfahren unter Verwendung des Metallhalogenidgases gebildet wurde, in einem Schritt 150 ein Spülgas in die Kammer eingeleitet. Hierbei sind die Zufuhrdauer und die Zufuhrmenge an Spülgas größer als im Schritt der Bildung der Opfermetallschicht und in anderen Schritten. Dadurch wird das Metallhalogenidgas, wie TiCl₄, das in einem Bereich wie dem Isolationsfilm, jedoch nicht der Opfermetallschicht, adsorbiert wurde, desorbiert und ausgetrieben.

Die Fig. 2A und 2B zeigen Gasfluß-Zeitsteuerungsdiagramme des Prozesses für die selektive Metallschichtbildung, wobei auf der Ordinate der Zuflußzustand eines jeweiligen Gases und auf der Abszisse die Zeit abgetragen sind. Fig. 2A zeigt graphisch den Gasfluß, wenn ein aus Wasserstoff (H₂) und Silan (SiH₄) gemischtes Spülgas periodisch zugeführt wird. Fig. 2B zeigt graphisch den Gasfluß, wenn das Spülgas von Anfang an kontinuierlich zugeführt wird. Wenn, wie in Fig. 2A gezeigt, das Spülgas periodisch eingeleitet wird, wird direkt nach Zuführung eines Metallhalogenidgases ein Spülgas 150 für eine längere Zeitdauer und in einer größeren Menge zugeführt, um zu verhindern, daß das Metallhalogenidgas im Isolationsfilm absorbiert wird, und um das Metallhalogenidgas ausreichend vom Isolationsfilm zu desorbieren. Kurz gesagt, wird zuerst ein Spülgas 110 zugeführt, und dann wird ein Opfermetall-Quellengas 120 eingeleitet, um eine Opfermetallschicht zu bilden. Wenn das Spülgas periodisch zugeführt wird, wird ein Spülgas 130 in die Kammer geleitet, um das restliche Opfermetall-Quellengas auszutreiben. Außerdem wird ein Metallhalogenidgas, das ein abzuscheidendes Metall enthält, zugeführt, um die Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht zu ersetzen. Zu diesem Zeitpunkt verbleibt ein zusammengesetztes Gas aus Aluminium als einem Opfermetall und aus Halogenatomen in der Kammer, und dies wird wiederum aus der Kammer nach außen gespült, indem das Spülgas 150 in die Kammer eingeleitet wird. Dieser Prozeß wird als Zyklus vorgegeben, und wenn dieser Zyklus wiederholt wird, kann die Dicke eines abgeschiedenen Metalls leicht kontrolliert werden, und die Stutenbedeckungsprobleme können gelöst werden.

Verfahren zur Herstellung eines Kondensators eines Halbleiterbauelementes unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens

Fig. 3 zeigt ein Flußdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung eines Kondensators unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsprozesses veranschaulicht. Bezugnehmend auf Fig. 3 wird zunächst eine untere Struktur, wie ein Transistor, gebildet, und darauf wird ein Isolationsfilm als ein Zwischenschichtdielektrikum (I.I.D.) unter Verwendung eines Oxidfilms oder eines komplexen Films aus dem Oxidfilm aufgebracht. In einem Schritt 300 wird dann ein Kontaktloch mittels Durchführen eines Fotolithographieprozesses auf dem Isolationsfilm erzeugt, welches ein Sourcegebiet eines Transistors freilegt. Optional können in einem Schritt 310 eine ohmsche Schicht und eine Barrierschicht unter Ver-

wendung eines Materials wie Titan (Ti) oder Titanitrid (TiN) abgebildet werden, um die Leitfähigkeit zwischen dem Kontaktloch und einem Leitmaterial zu verbessern sowie Diffusion zu verhindern. Dann wird eine leitfähige Schicht, welche die Oberfläche des Isolationsfilm bedeckt, unter Füllen des Kontaktlochs aufgebracht, wozu ein leitfähiges Material für eine untere Elektrode, z. B. ein Metallmaterial wie TiN oder störschichtdotiertes Polysilizium verwendet wird. Hierbei ist es bevorzugt, daß in einem nachfolgenden Prozeß eine Opfermetallschicht selektiv aufgebracht werden kann. In einem nächsten Schritt 320 wird durch Strukturieren der leitfähigen Schicht ein leitfähiges Schichtmuster zur Verwendung als mit dem Kontaktloch verbundene, untere Elektrode erzeugt. Das leitfähige Schichtmuster kann nach Bildung einer Anschlußkontaktschicht, mit der lediglich die Innenseite des Kontaktlochs gefüllt wird, oder gleichzeitig mit der Abscheidung und Strukturierung einer leitfähigen Schicht zum Füllen der Innenseite des Kontaktlochs erzeugt werden. Optional kann ein Schritt 330 durchgeführt werden, in welchem halbkugelförmige Körner (HSG) auf dem leitfähigen Schichtmuster gebildet werden können, um die Oberfläche der unteren Elektrode zu vergrößern. Dann wird in einem Schritt 340 das mit den HSG versehene Halbleitersubstrat in eine Reaktionskammer einer Anlage zur Halbleiterbauelementherstellung eingebracht, und es wird ein Spulgas kontinuierlich oder periodisch eingeleitet, wie in den Fig. 2A und 2B gezeigt. In der Kammer wird DMAH, d. h. $(CH_3)_2AlH$, oder DMEAA, d. h. $(CH_3)_2C_2H_5N:AlH_3$, als ein Opfermetall-Quellgas eingeleitet. Dann wird in einem Schritt 350 eine Opfermetallschicht in Form einer Aluminiumschicht selektiv nur auf der leitfähigen Schicht gebildet. In einem Schritt 360 wird ein Metallhalogenidgas, das ein abzuscheidendes Metall enthält, z. B. $TiCl_4$, Platinchlorid (Cl_2H_2Pt) oder $PtCl_2$, in Wasser (H_2O) oder Alkohol geschmolzen und dann verdampft, und der Dampf wird zugeführt, um unter Benutzung einer Ersetzungstechnik eine aus Ti oder Pt bestehende Abscheidungsmetallschicht zu erzeugen. Daraufhin kann in einem Schritt 365 optional eine Silicidschicht dadurch gebildet werden, daß eine thermische Behandlung der Abscheidungsmetallschicht durchgeführt wird. In einem Schritt 370 kann optional ein Nitridfilm unter Verwendung eines Ammoniakplasmas oder einer schnellen thermischen Nitrierung (RTN) aufgebracht werden. In einem Schritt 375 kann optional ein Oxidfilm mittels Durchführen einer thermischen Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre gebildet werden. Der Nitridfilm und der Oxidfilm können dann als dielektrischer Film für einen Kondensator verwendet werden.

Wenn hierbei Ti als die erste Abscheidungsmetallschicht verwendet wird, wird TiN als der Nitridfilm gebildet, und der in Fig. 1 gezeigte, selektive Metallschichtbildungsprozeß wird in einem Schritt 373 wiederholt, um eine zweite Abscheidungsmetallschicht aus Platin zu bilden, wobei der Schritt 373 optional ist.

Danach wird in einem Schritt 380 ein dielektrischer Film auf der resultierenden Struktur abgeschieden. Der dielektrische Film kann ein komplexer Film aus einem Oxidfilm und einem Nitridfilm sein oder er kann aus einem monoatomaren Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 besteht, einem monoatomaren Metallnitrid, wie AlN, oder einem polyatomaren Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $SrTiO_3$, PZT, d. h. $Pb(Zr,Ti)O_3$, und BST, d. h. $BaSrTiO_3$, gebildet werden. Schließlich wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem der dielektrische Film gebildet ist, eine obere Elektrode unter Verwendung von Polysilizium oder einem Metall, wie TiN, Ti-AlN oder $TiSiN$, in einem Schritt 390 erzeugt.

Erstes Ausführungsbeispiel

Die Fig. 4A bis 4F illustrieren in entsprechenden Querschnittsansichten ein erstes Beispiel eines Kondensatorherstellungsverfahrens unter Verwendung eines selektiven Metallschichtbildungsprozesses.

Bezugnehmend auf Fig. 4A wird zunächst auf einem Halbleitersubstrat 400 eine nicht gezeigte untere Struktur, wie ein Transistor, gebildet, wonach auf die resultierende Struktur ein Oxidfilm oder ein komplexer Film eines solchen Oxidfilms als ein Zwischenschichtdielektrikum (ILD) 402 aufgebracht wird. Durch Strukturieren des ILD 402 wird ein Kontaktloch 404 erzeugt, das einen Sourcebereich des Transistors freilegt. Auf dem Halbleitersubstrat, in welchem das Kontaktloch 404 gebildet wurde, wird störschichtdotiertes, endständige Wasserstoffradikale enthaltendes Polysilizium abgeschieden, und das abgeschiedene Polysilizium wird strukturiert, so daß ein mit dem Kontaktloch verbundenes, leitfähiges Schichtmuster 406 einer unteren Elektrode entsteht.

Bezugnehmend auf Fig. 4B wird dann auf der resultierenden Struktur unter Verwendung des selektiven Metallschichtabscheidungsverfahrens von Fig. 1 eine Abscheidungsmetallschicht 408, z. B. aus Ti oder Pt, gebildet. Hierbei kann optional vor der Bildung der Abscheidungsmetallschicht ein Prozeß zur Bildung von HSG auf dem leitfähigen Schichtmuster 406 ausgeführt werden, um die Oberfläche der unteren Elektrode des Kondensators zu erhöhen. Somit kann erfindungsgemäß auf der HSG-Oberfläche ein Metall ohne Strukturierung einer unteren Elektrode, wie einer solchen vom HSG-Typ, dank der selektiven Metallschichtabscheidung abgeschieden werden.

Bezugnehmend auf Fig. 4C wird anschließend auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die Abscheidungsmetallschicht 408 gebildet wurde, durch Nitrierung oder RTN unter Verwendung eines Ammoniakplasmas (NH_3 -Plasma) ein Nitridfilm 410 gebildet. Der Nitridfilm 410 verhindert eine die Kapazität herabsetzende Oxidation, die ansonsten an der Grenzschicht zwischen der unteren Elektrode und einem dielektrischen Film entstehen kann, wenn der dielektrische Film in einem nachfolgenden Prozeß abgeschieden wird.

Bezugnehmend auf Fig. 4D wird mittels Durchführung einer thermischen Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre auf der resultierenden Struktur ein Oxidfilm 412, z. B. aus Titanoxid (TiO_2), gebildet. Der Nitridfilm 410 und der Oxidfilm 412 können als dielektrischer Film verwendet werden.

Bezugnehmend auf Fig. 4E wird auf der resultierenden Struktur ein dielektrischer Film 414 erzeugt, wobei ein monoatomares Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 besteht, ein monoatomares Metallnitrid, wie AlN, oder ein polyatomares Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $SrTiO_3$, PZT, d. h. $Pb(Zr,Ti)O_3$, und BST, d. h. $BaSrTiO_3$, besteht, verwendet wird.

Bezugnehmend auf Fig. 4F wird auf das Halbleitersubstrat, auf dem der dielektrische Film 414 gebildet wurde, eine obere Elektrode 416 aus Polysilizium oder einem Metall aufgebracht, um so den Kondensator eines Halbleiterbauelementes mit einer Silicium-Isolator-Metall(SIM)- oder einer Metall-Isolator-Metall(MIM)-Struktur zu erzeugen.

Wenn der Kondensator des Halbleiterbauelementes wie oben beschrieben gebildet wird, kann ein Fotolithographieprozeß entfallen, da nach Bildung der unteren Elektrode keine Strukturierung erforderlich ist. Insbesondere ist keine Strukturierung einer unteren Elektrode, die HSC aufweist, erforderlich, so daß die untere Elektrode aus einem Metall gebildet werden kann, während viele, durch Ätzen verursachte Schwierigkeiten gelöst werden.

Zweites Ausführungsbeispiel

Die Fig. 5A bis 5F veranschaulichen in entsprechenden Querschnitten ein zweites Beispiel eines Kondensatorherstellungsverfahrens unter Verwendung eines selektiven Metallschichtbildungsprozesses. Dabei entsprechen die in den Fig. 5A und 5B veranschaulichten Prozesse denjenigen des ersten Beispiels, so daß zu deren Beschreibung auf die obigen Ausführungen hierzu verwiesen werden kann. Dabei handelt es sich bei den Elementen, die mit einem um jeweils den Wert hundert höheren Bezugszeichen als in den Fig. 4A bis 4F bezeichnet sind, um funktionell gleiche Elemente.

Bezugnehmend auf Fig. 5C wird in dieser Herstellungsstufe eine Abscheidungsmetallschicht 508, welche die selektive Metallschicht darstellt, mittels Durchführen einer Silicidierung auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die Abscheidungsmetallschicht 508 gebildet wurde, in eine Silicidschicht 510 geändert, wie TiSi_2 .

Bezugnehmend auf Fig. 5D wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die Silicidschicht 510 gebildet wurde, unter Verwendung eines NH_3 -Plasmas oder mittels Durchführen von RTN ein Nitridfilm 512 erzeugt.

Bezugnehmend auf Fig. 5E kann auf dem Halbleitersubstrat, auf dem der Nitridfilm 512 gebildet wurde, ein dielektrischer Film 514 erzeugt werden. Der dielektrische Film 514 kann hierbei ein komplexer Film aus einem Oxidfilm und einem Nitridfilm sein oder er kann aus einem monoatomaren Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 besteht, einem monoatomaren Metallnitrid, wie AlN , oder einem polyatomaren Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus SrTiO_3 , PZT, d. h. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, und BST, d. h. BaSrTiO_3 , besteht, gebildet werden.

Bezugnehmend auf Fig. 5F wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem der dielektrische Film gebildet wurde, eine obere Elektrode 516 aus Polysilicium oder einem Metall gebildet, wodurch der Kondensator mit einer SIM- oder MIM-Struktur gebildet wird.

Drittes Ausführungsbeispiel

Die Fig. 6A bis 6C veranschaulichen in entsprechenden Querschnittsansichten ein Verfahren zur Herstellung eines Kondensators unter Verwendung eines selektiven Metallschichtbildungsverfahrens gemäß eines dritten Beispiels.

In diesem Beispiel kann zweimal von dem selektiven Metallschichtabscheidungsprozeß Gebrauch gemacht werden, um die Bildung eines hochohmigen Platinsilicids (PtSi_2) zu verhindern, wenn auf einer unteren Kondensatorelektrode selektiv ein Platinfilm abgeschieden wird.

Bezugnehmend auf Fig. 6A wird zunächst auf einem Halbleitersubstrat 600 eine nicht gezeigte untere Struktur, wie ein Transistor, erzeugt, wonach auf die resultierende Struktur ein Zwischenschichtdielektrikum (ILD) 602 unter Verwendung eines Oxidfilms oder eines komplexen Films aus dem Oxidfilm gebildet wird. Auf dem Halbleitersubstrat 600 wird dann ein Kontaktloch erzeugt, das einen Sourcebereich des Transistors freilegt. Eine Anschlußkontaktschicht 604 wird unter Verwendung von Polysilicium zum Füllen des Kontaktlochs gebildet. Mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) oder physikalischer Gasphasenabscheidung wird Titanitrid (TiN) als eine mit der Anschlußkontaktschicht 604 verbundene, leitfähige Schicht für eine untere Kondensatorelektrode deckend abgeschieden. Die leitfähige Schicht für die untere Kondensatorelektrode wird zur Bildung eines leitfähigen Schichtmusters 606 für die untere Kondensatorelektrode strukturiert. Dann wird unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens gemäß Fig. 1 auf der Oberfläche des leitfähigen TiN -Filmmusters 606 ein Platinfilm 608 gebildet.

Das leitfähige Filmmuster 606 für die untere Kondensatorelektrode, das mit dem Platinfilm 608 bedeckt ist, kann auch durch folgendes modifiziertes Verfahren erzeugt werden. Nach Erzeugung des das Sourcegebiet des Transistors freilegenden Kontaktlochs wird die Anschlußkontaktschicht 604 zum Füllen des Kontaktlochs aus Polysilicium gebildet, das mit Störstellen dotiert ist und endständige Wasserstoffradikale aufweist. Durch das selektive Metallschichtbildungsverfahren von Fig. 1 wird dann selektiv Titan auf der Oberfläche der freigelegten Anschlußkontaktschicht 604 abgeschieden, wodurch ein leitfähiges Filmmuster 606 für die untere Elektrode vom planaren Typ entsteht. Das leitfähige Ti -Filmmuster 606 erfährt dann eine Nitrierung unter Verwendung eines NH_3 -Plasmas oder einer raschen thermischen Nitrierung (RTN), um auf der resultierenden Struktur TiN zu bilden. Anschließend wird durch das selektive Metallschichtbildungsverfahren von Fig. 1 der Platinfilm 608 aufgebracht, wodurch die untere, aus dem Platinfilm bestehende Kondensatorelektrode entsteht.

Bezugnehmend auf Fig. 6B wird auf dem Platinfilm 608 ein dielektrischer Film 610 abgeschieden. Der dielektrische Film 610 kann hierbei ein komplexer Film eines Oxidfilms und eines Nitridfilms sein, oder er kann aus einem monoatomaren Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 besteht, einem monoatomaren Metallnitrid, wie AlN , oder einem polyatomaren Metalloxid gebildet werden, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus SrTiO_3 , PZT, d. h. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, und BST, d. h. BaSrTiO_3 , besteht.

Bezugnehmend auf Fig. 6C wird auf das Halbleitersubstrat, auf dem der dielektrische Film 610 gebildet wurde, eine obere Kondensatorelektrode 612 unter Verwendung von Polysilicium oder einem Metall, wie Platin, aufgebracht, was die Herstellung des Kondensators des Halbleiterbauelementes unter Benutzung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel vervollständigt.

Kontaktlochfüllungsverfahren unter Verwendung des selektiven Metallschichtherstellungsverfahrens

Fig. 7 zeigt ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung eines Kontaktlochfüllungsverfahrens, das von dem erfindungsgemäßen selektiven Metallschichtbildungsprozeß Gebrauch macht.

bezugnehmend auf **Fig. 7** wird in einem Schritt **700** ein Isolationsfilm an einem Halbleitersubstrat abgeschieden, auf dem eine andere Struktur, wie eine Transistor-Einführung, gebildet wurde, wobei ein Zwischenschichtdielektrikum (**710**) und ein Kontaktloch verwendet werden, das einen unteren Film freilegt und durch Strukturierung des **710** erzeugt wird. Das **710** ist hierbei ein Oxidfilm oder ein komplexer Film aus dem Oxidfilm, und der untere Film ist aus **SiN**, der störstellendiffundiertem Polysilizium mit endständigem Wasserstoff gebildet. Dies dient dazu, in einem nachfolgenden Prozeß die selektive Abscheidung eines Opfermetalls auf dem unteren Film aus einem Opfermetall-Quellgas zu ermöglichen. Des weiteren kann das Kontaktloch ein direkt mit dem Halbleitersubstrat verbundenes Kontaktloch für eine untere Kondensatorelektrode oder ein Metallkontaktloch sein. Als nächstes wird in aufeinanderfolgenden Schritten **710**, **720** und **730** unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens von **Fig. 1** eine Abscheidungsmetallschicht aus einem Material wie Titan (**Ti**) am Boden des Kontaktlochs erzeugt. Die aus einem leitfähigen Material wie Titan (**Ti**) gebildete Abscheidungsmetallschicht wird in einem Prozeß zur Füllung des Kontaktlochs als eine ohmsche Schicht verwendet. Dann wird auf der ohmschen Schicht, welche die Abscheidungsmetallschicht darstellt, eine Barrierenschicht, wie Titanitrid (**TiN**), durch RTN oder durch Nitrierung unter Verwendung eines **NH₃**-Plasmas optional in seinem Schritt **740** gebildet. In einem Schritt **750** wird auf der Barrierenschicht eine Anschlußkontaktschicht aus Aluminium (**Al**) und Wolfram (**W**) gebildet. In einem Schritt **760** wird eine mit der Anschlußkontaktschicht verbundene, leitfähige Schicht gebildet, was die Füllung des Kontaktlochs vervollständigt. Somit kann ohne spezielle Bildung der Anschlußkontaktschicht eine leitfähige Schicht zum Füllen eines Kontaktlochs direkt auf der Barrierenschicht oder der ohmschen Schicht erzeugt werden.

In dem Schritt **740** kann die Barrierenschicht statt durch RTN oder durch Nitrierung unter Verwendung eines **NH₃**-Plasmas mittels eines deckenden Verfahrens, wie CVD oder Sputtern, aufgebracht und dann strukturiert werden.

Viertes Ausführungsbeispiel

Die **Fig. 8A** bis **8E** veranschaulichen in Querschnittsansichten entsprechende Herstellungsstufen eines Beispiels für das Verfahren zur KontaktloCHFüllung unter Verwendung eines selektiven Metallschichtbildungsprozesses.

Bezugnehmend auf **Fig. 8A** wird auf einem Halbleitersubstrat **800** ein Isolationsfilm **802**, z. B. ein Oxidfilm oder ein komplexer Film aus dem Oxidfilm, gebildet, und durch Strukturieren des Isolationsfilms **802** wird ein Kontaktloch **804** erzeugt, das einen unteren Film freilegt. Das Kontaktloch **804** kann hierbei ein mit dem Halbleitersubstrat verbundenes Kontaktloch für eine untere Kondensatorelektrode oder ein in einem Metallzwischenverbindungsprozeß erzeugtes Metallkontaktloch sein.

Bezugnehmend auf **Fig. 8B** wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem das Kontaktloch **804** erzeugt wurde, unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens von **Fig. 1** eine Abscheidungsmetallschicht aus einem Material wie Titan (**Ti**) gebildet. Die Abscheidungsmetallschicht dient in dem KontaktloCHFüllungsverfahren als eine ohmsche Schicht **806** zur Verbesserung der Leitfähigkeit zwischen dem unteren Film und einem leitfähigen Material zum Füllen des Kontaktlochs.

Bezugnehmend auf **Fig. 8C** wird optional auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die ohmsche Schicht **806** abgeschieden wurde, eine Barrierenschicht **808** gebildet, z. B. eine Schicht aus Titanitrid (**TiN**), um Störstellendiffusion zu verhindern. Die Barrierenschicht kann durch Nitrierung unter Verwendung eines **NH₃**-Plasmas, durch RTN oder durch deckende Abscheidung erzeugt werden.

Bezugnehmend auf **Fig. 8D** wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die Barrierenschicht **808** gebildet wurde, eine leitfähige Schicht **810** abgeschieden, um die Oberfläche des Halbleitersubstrates zu bedecken, während das Kontaktloch gefüllt wird, wodurch der KontaktloCHFüllungsprozeß unter Verwendung des selektiven Metallschichtbildungsverfahrens gemäß dieses vierten Ausführungsbeispiels vervollständigt ist.

Fig. 8E zeigt in einem Querschnitt eine Modifikation von **Fig. 8D**. Hierbei wird auf dem Halbleitersubstrat, auf dem die Barrierenschicht **808** gebildet wurde, eine Anschlußkontaktschicht **812** aus Wolfram (**W**) oder Aluminium (**Al**) gebildet. Als nächstes wird die Anschlußkontaktschicht **812** durch Zurückätzen oder chemisch-mechanisches Polieren (**CMP**), ausgenommen im Inneren des Kontaktlochs, entfernt. Die leitfähige Schicht **810** ist dann so gebildet, daß sie in Kontakt mit der Anschlußkontaktschicht **812** steht.

Erfindungsgemäß kann somit eine relativ dünne ohmsche Schicht innerhalb eines Kontaktlochs mit hohem Aspektverhältnis ohne Probleme hinsichtlich Ablösen oder Korrosion bei einer Temperatur von **500°C** oder weniger gebildet werden. Dies macht einen Prozeß zur Steuerung der Dicke der ohmschen Schicht, wie einen Zurückätzprozeß, überflüssig.

Gemäß der oben an entsprechenden Beispielen erläuterten Erfindung kann in einfacher Weise eine untere Elektrode aus einem Metall statt aus Polysilizium innerhalb eines Prozesses zur Herstellung eines Kondensators eines Halbleiterbauelementes gebildet werden, da die Metallschicht aus einem Material wie Titan (**Ti**) oder Platin (**Pt**) selektiv bei einer Temperatur von **500°C** oder weniger erzeugt werden kann. Dadurch können viele, von den bekannten Techniken verursachte Schwierigkeiten bei der Bildung der unteren Elektrode aus Titan oder Platin gelöst werden. Außerdem wird in dem Prozeß zur Herstellung einer ohmschen Schicht am Boden eines Kontaktlochs die ohmsche Schicht mit einer geeigneten Dicke selektiv bei niedriger Temperatur nur am Boden des Kontaktlochs gebildet, wodurch das Kontaktloch unter Vermeidung von Defekten, wie Ablösen oder Korrosion, gefüllt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer selektiven Metallschicht, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:

Einbringen eines Halbleitersubstrats (**400**), auf dem ein Isolationsfilm (**402**) und eine leitfähige Schicht (**406**) gebildet sind, in eine Reaktionskammer und Einleiten eines Spulgas in die Kammer,

Bilden einer Opfermetallschicht nur auf der leitfähigen Schicht (**406**) durch Einleiten eines Opfermetall-Quellgases in die Kammer, das sich bezüglich des Isolationsfilms und der leitfähigen Schicht selektiv abscheidet, und

- Ersetzen der Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht (408) mittels Einleiten eines Metallhalogenidgases in die Kammer mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht geringeren Halogenbindungsstärke.
2. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Isolationsfilm (402) ein Oxidfilm (SiO_2) oder ein komplexer Film mit einem Oxidfilm ist.
3. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Schicht aus störstellendotiertem Silicium oder Metall gebildet wird.
4. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das störstellendotierte Silicium endständige Wasserstoffradikale aufweist.
5. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach Anspruch 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Metall TiN ist.
6. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Spulgas aus einer Mischung von Wasserstoff und Silan besteht.
7. Selektives Metallschichtherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Spulgas kontinuierlich zugeführt wird oder zuerst in einer vorgegebenen Menge zwecks Spülen und nach Bildung der Opfermetallschicht und Ersatz durch die Abscheidungsmetallschicht periodisch in vorgegebenen Mengen zugeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Kondensators eines Halbleiterbauelementes unter Verwendung eines selektiven Metallschichtherstellungsverfahrens, insbesondere eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Bilden eines Kontaktlochs (404), das einen Sourcebereich eines Halbleitersubstrates freilegt, durch Bilden eines Isolationsfilms (402) auf dem Halbleitersubstrat und Strukturieren des Isolationsfilms,
 - b) Bilden einer das Kontaktloch füllenden und den Isolationsfilm bedeckenden, leitfähigen Schicht,
 - c) Bilden eines mit dem Kontaktloch verbundenen, leitfähigen Schichtmusters (406) durch Bearbeiten der leitfähigen Schicht,
 - d) Einbringen des Halbleitersubstrats in eine Reaktionskammer und Einleiten eines Spülgases in die Kammer,
 - e) Bilden einer Opfermetallschicht nur auf der leitfähigen Schicht durch Einleiten eines Opfermetall-Quellengases in die Kammer, das sich bezüglich des Isolationsfilms und der leitfähigen Schicht selektiv abscheidet,
 - f) Ersetzen der Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht (408) mittels Einleiten eines Metallhalogenidgases in die Kammer mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht geringeren Halogenbindungsstärke,
 - g) Bilden eines dielektrischen Films (414) auf der Abscheidungsmetallschicht und
 - h) Bilden einer oberen Elektrode (416) auf dem dielektrischen Film.
9. Kondensatorherstellungsverfahren nach Anspruch 8, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Isolationsfilm ein Oxidfilm (SiO_2) oder ein komplexer Film mit einem Oxidfilm ist.
10. Kondensatorherstellungsverfahren nach Anspruch 8 oder 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Schicht (406) im Schritt b aus störstellendotiertem Polysilicium oder aus Titanitrid (TiN) gebildet wird.
11. Kondensatorherstellungsverfahren nach Anspruch 10, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das störstellendotierte Polysilicium endständige Wasserstoffradikale aufweist.
12. Kondensatorherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Spulgas im Schritt d eine Mischung aus Wasserstoff (H_2) und Silan (SiH_4) ist.
13. Kondensatorherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Spulgas im Schritt d kontinuierlich zugeführt oder zuerst in einer vorgegebenen Menge zwecks Spülen und nach Bilden der Opfermetallschicht und Ersetzen derselben durch die Abscheidungsmetallschicht periodisch in vorgegebenen Mengen zugeführt wird.
14. Kondensatorherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, weiter gekennzeichnet durch einen Schritt der Silicidierung der Abscheidungsmetallschicht nach dem Schritt f der Bildung der Abscheidungsmetallschicht.
15. Verfahren zur Füllung eines Kontaktlochs unter Verwendung eines selektiven Metallschichtherstellungsverfahrens, insbesondere eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- 1) Bilden eines Isolationsfilms (802) auf einem Halbleitersubstrat (800) und Erzeugung eines einen unteren Film freilegenden Kontaktlochs (804) durch Strukturierung des Isolationsfilms,
 - 2) Einbringen des Halbleitersubstrats, auf dem das Kontaktloch gebildet wurde, in eine Reaktionskammer und Einleiten eines Spülgases in die Kammer,
 - 3) Bilden einer Opfermetallschicht nur auf dem unteren Film mittels Einleiten eines Opfermetall-Quellengases in die Kammer, das sich bezüglich des Isolationsfilms und des unteren Films selektiv abscheidet,
 - 4) Ersetzen der Opfermetallschicht durch eine Abscheidungsmetallschicht (806) mittels Einleiten eines Metallhalogenidgases in die Kammer mit einer gegenüber derjenigen der Metallatome in der Opfermetallschicht geringeren Halogenbindungsstärke und
 - 5) Bilden einer das Kontaktloch füllenden, leitfähigen Schicht (810).
16. KontaktloCHFüllungsverfahren nach Anspruch 15, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Isolationsfilm im Schritt 1 ein Oxidfilm (SiO_2) oder ein komplexer Film mit einem Oxidfilm ist.
17. KontaktloCHFüllungsverfahren nach Anspruch 15 oder 16, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der untere Film im Schritt 1 aus störstellendotiertem Silicium, das endständige Wasserstoffradikale aufweist, oder aus Titanitrid (TiN) gebildet ist.
18. KontaktloCHFüllungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Spulgas im Schritt 2 ein Gemisch aus Wasserstoff (H_2) und Silan (SiH_4) ist.
19. KontaktloCHFüllungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das

DE 198 48 444 A 1

Spulgas im Schritt 2 kontinuierlich zugeführt oder zuerst in einer vorgegebenen Menge zwecks Spülen und nach Bilden der Opfermetallschicht und Ersetzen derselben durch die Abscheidungsmetallschicht periodisch in vorgegebenen Mengen zugeführt wird.

20 Kontaktlochtüllungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, weiter gekennzeichnet durch einen Schritt zum Bilden einer Barrierenschicht (808) auf der Abscheidungsmetallschicht (806) nach dem Schritt 4 der Ersetzung der Opfermetallschicht durch die Abscheidungsmetallschicht.

Hierzu 12 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

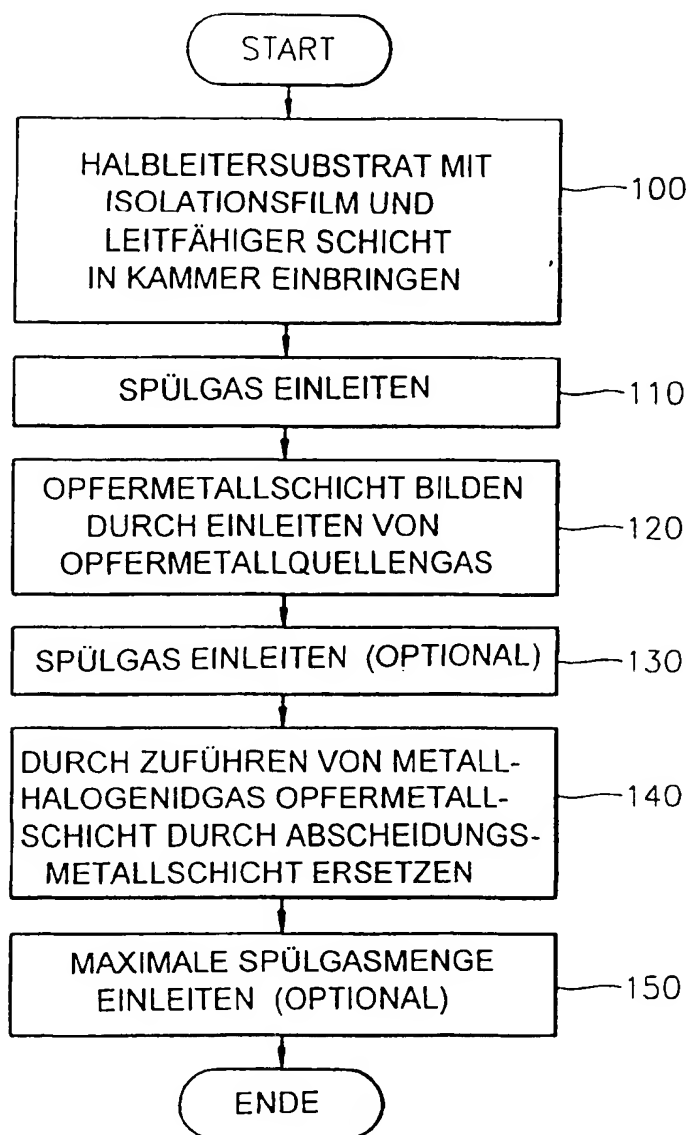


FIG. 2A

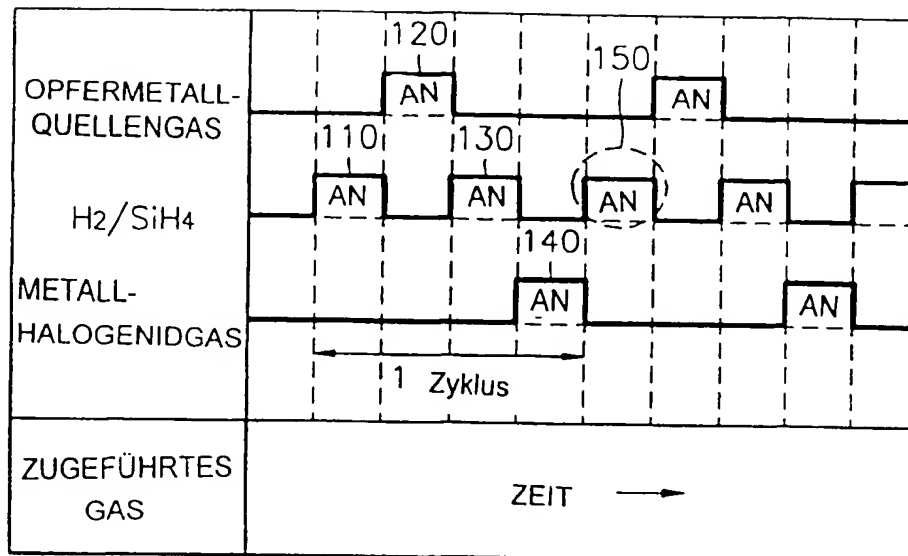


FIG. 2B

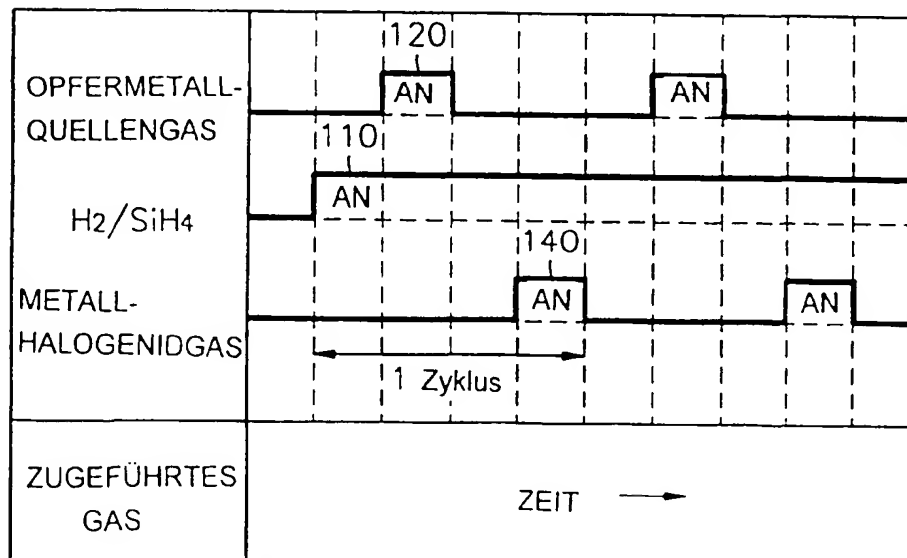


FIG. 3

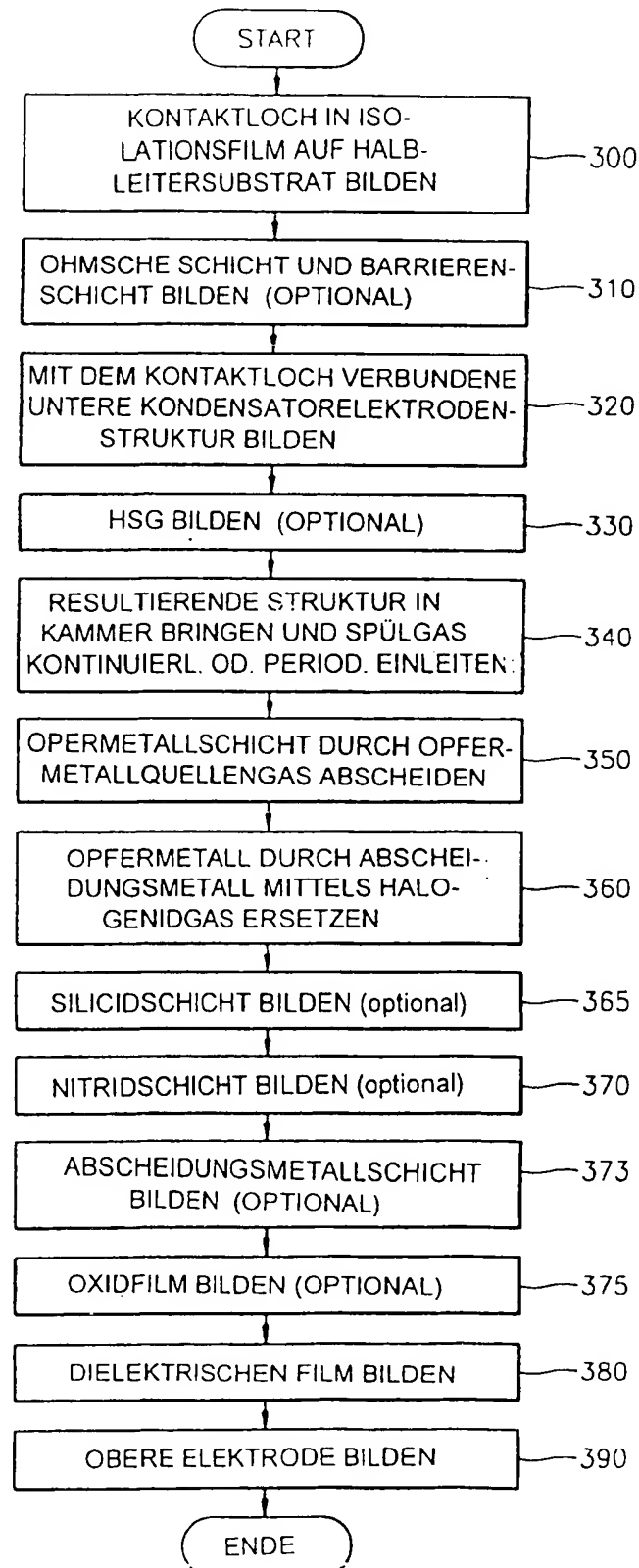


FIG. 4A

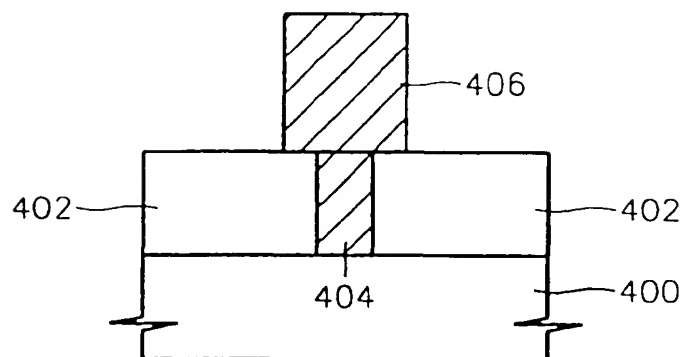


FIG. 4B

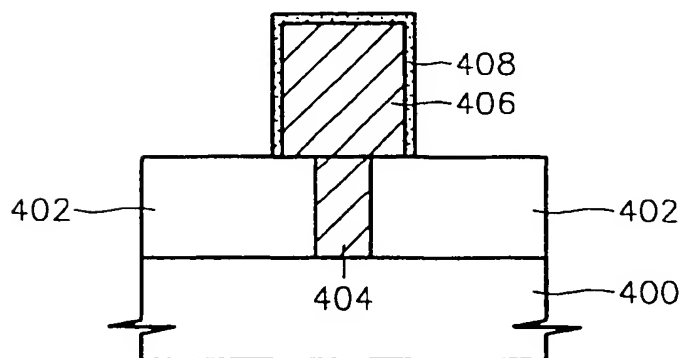


FIG. 4C

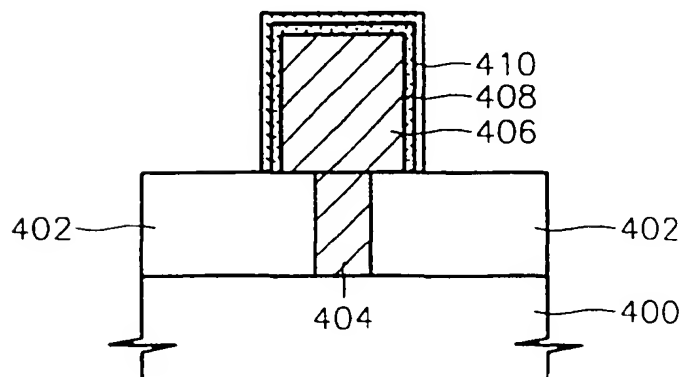


FIG. 4D

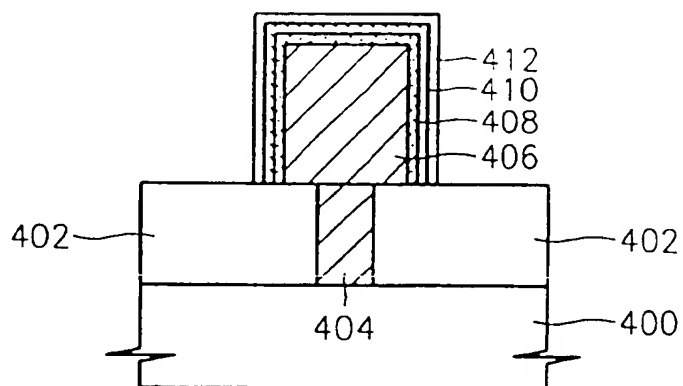


FIG. 4E

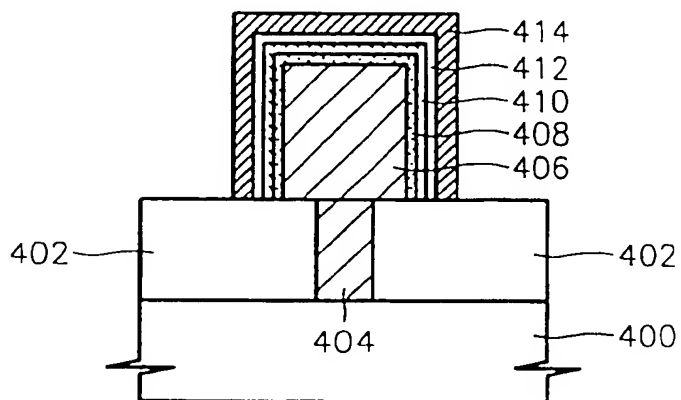


FIG. 4F

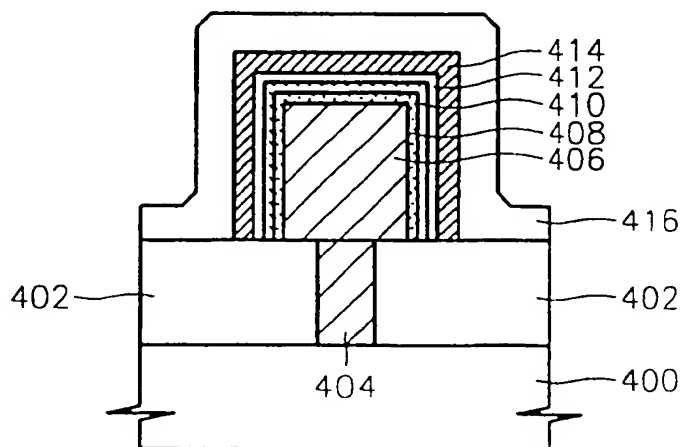


FIG. 5A

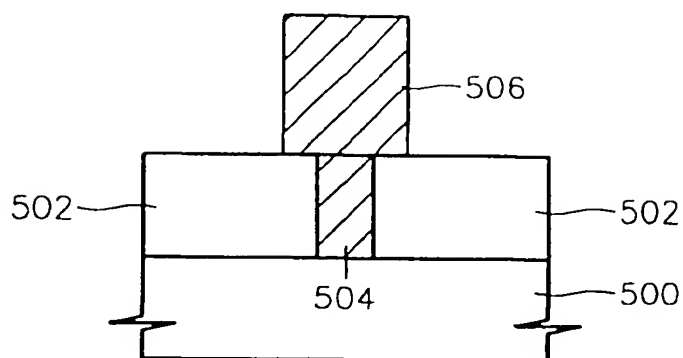


FIG. 5B

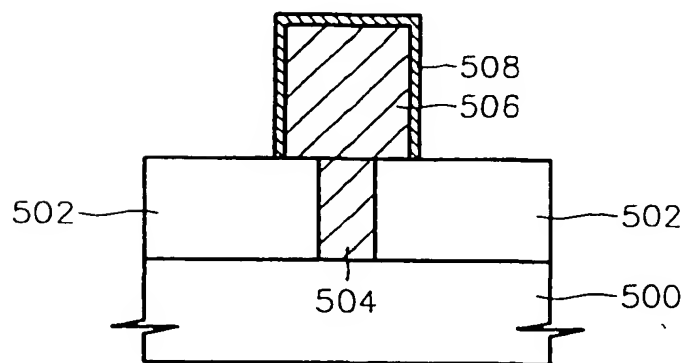


FIG. 5C

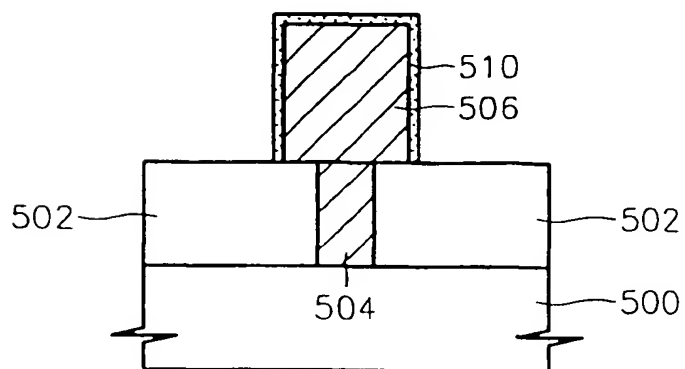


FIG. 5D

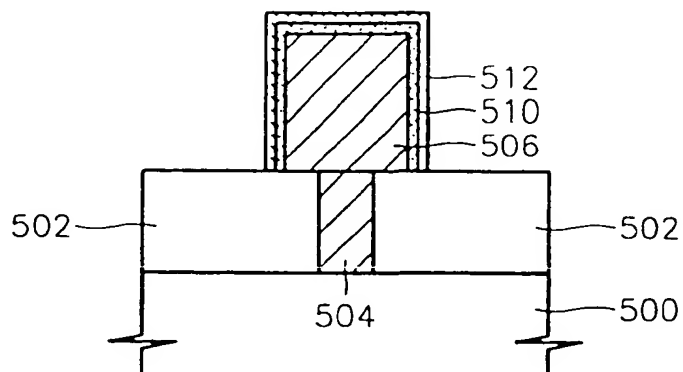


FIG. 5E

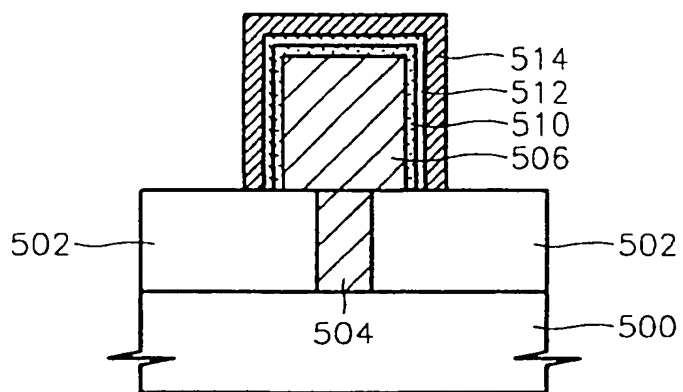


FIG. 5F

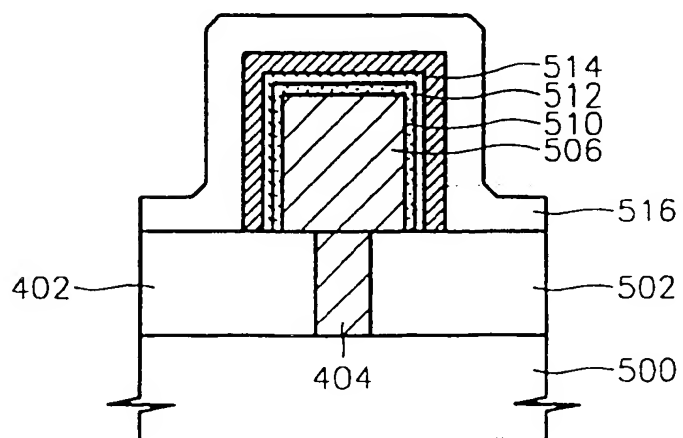


FIG. 6A

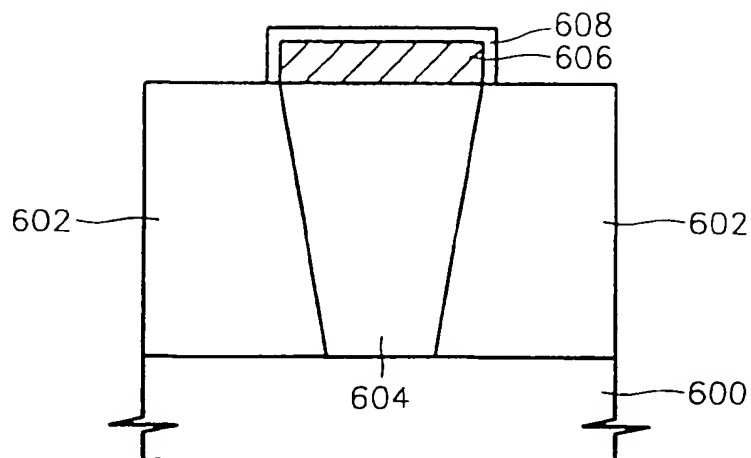


FIG. 6B

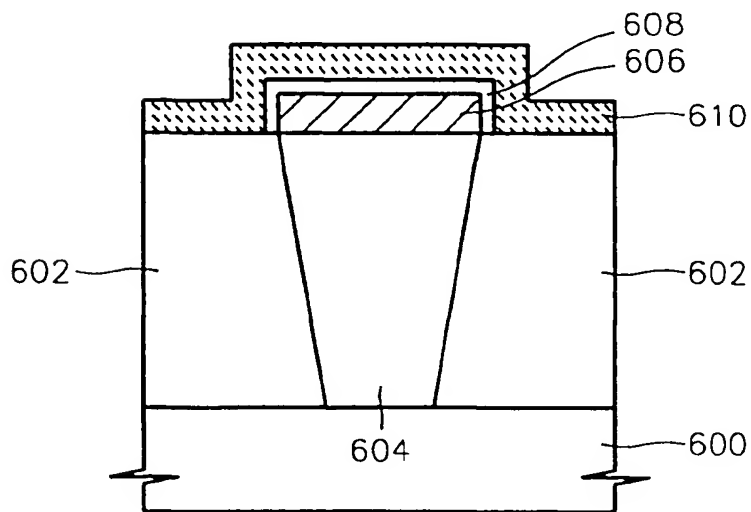


FIG. 6C

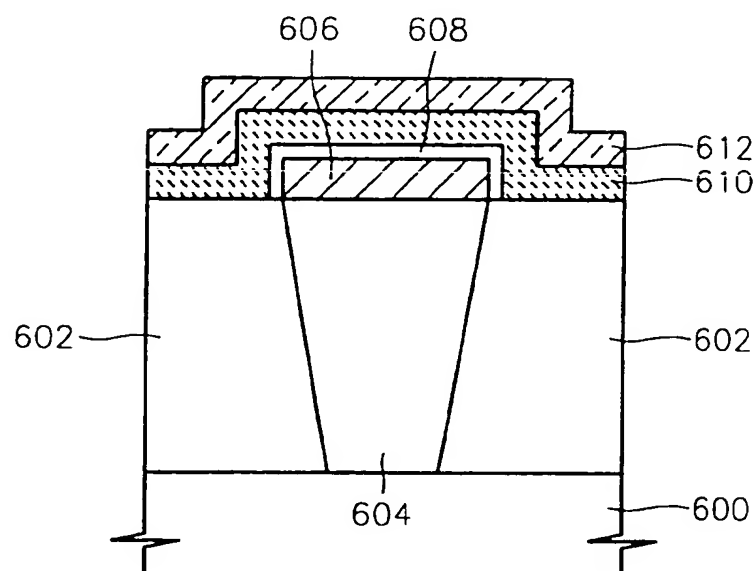


FIG. 7

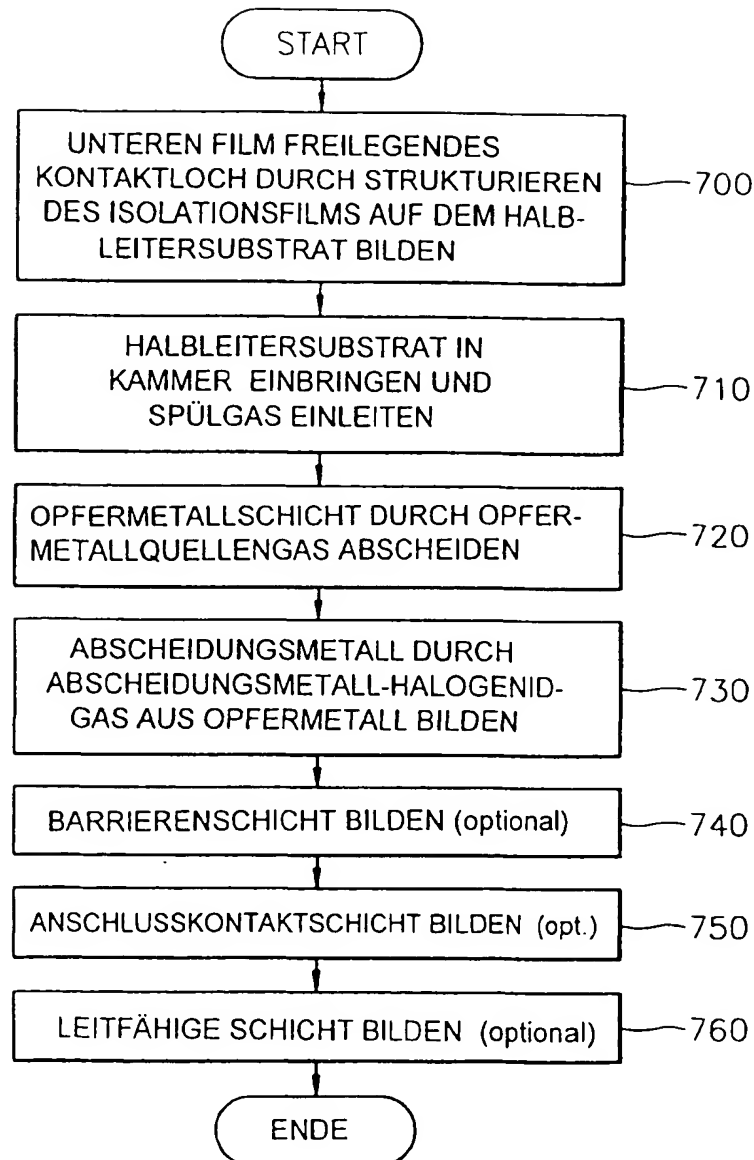


FIG. 8A

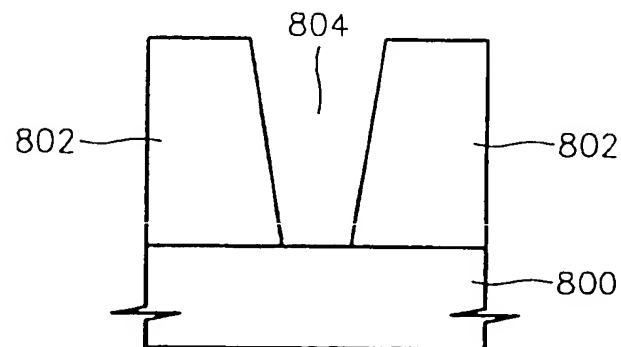


FIG. 8B

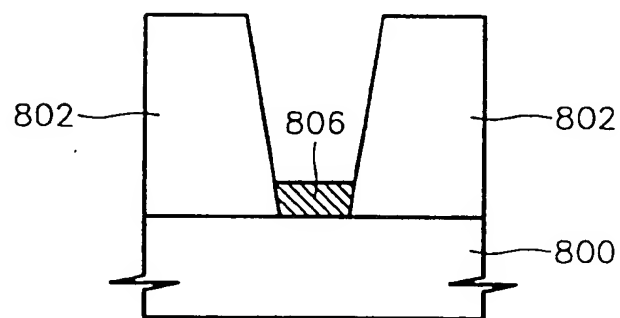


FIG. 8C

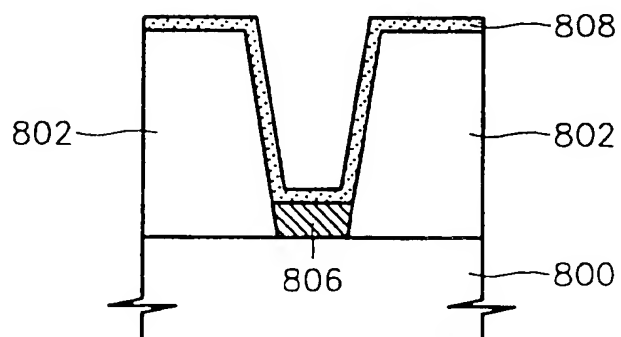


FIG. 8D

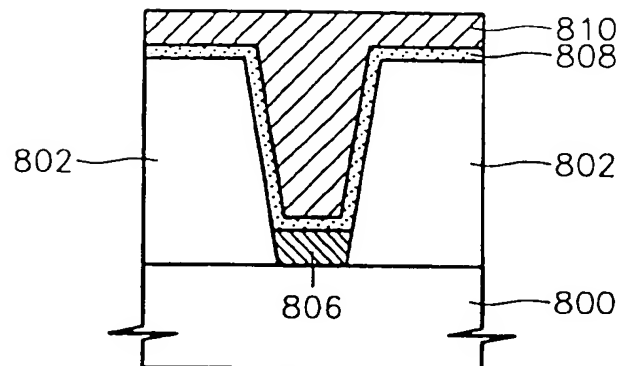
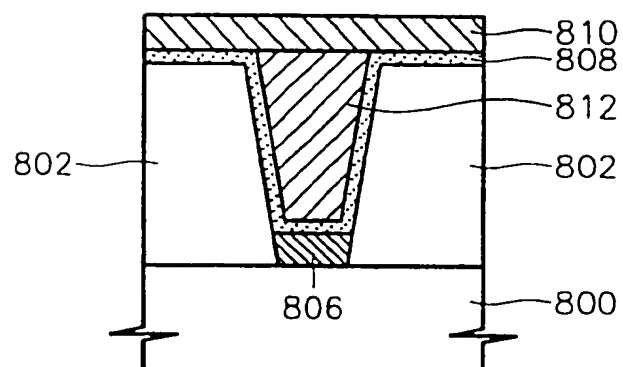


FIG. 8E



Docket # 28PINFN10.277

Applic. # 10/027,533

Applicant: Hartner et al.

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101